

## 103. Carl Hell: Ueber den Fichtelit.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich wurde von Fikentscher zwischen den Jahresringen der durch den Verstorungsprocess veränderten Föhrenstämme eines Torflagers bei Redwitz im Fichtelgebirge eine harz- und paraffinartige Substanz aufgefunden, welche zuerst von Trommsdorff<sup>1)</sup> untersucht wurde. Dessen Angaben beziehen sich jedoch allem Anschein nach mehr auf das gleichzeitig vorkommende Reten als auf den Fichtelit. Genauere Angaben über die Zusammensetzung und Eigenschaften des Fichtelits sind zuerst von Bromeis<sup>2)</sup> gemacht worden, welcher für ihn als einfachste Formel  $C_4H_6$  ermittelte. Später bestimmte dieselbe Clark<sup>3)</sup> mit einem sorgfältiger gereinigten Präparat im Liebig'schen Laboratorium zu  $C_4H_7$  und da es demselben gelang durch Einwirkung von Brom und Chlor Verbindungen zu erhalten, denen die Formeln



zukamen, so wurde von ihm die rationelle Formel des Fichtelits zu  $C_{40}H_{70}$  angenommen, die sich auch heute noch in den neuesten Lehr- und Handbüchern der Chemie erhalten hat.

Es ist jedoch hier gleich zu bemerken, dass die von Clark dargestellten und untersuchten Substitutionsproducte stets noch unveränderten Fichtelit einschlossen, auch nur in Form von öllartigen, zähflüssigen Substanzen erhalten werden konnten, und daher keineswegs denjenigen Charakter von Reinheit besaßen, welcher unseren heutigen Ansprüchen bei der Feststellung der Moleculargrösse eines Körpers genügt.

Durch die Güte des Hrn. Apotheker Alb. Schmidt in Wunsiedel, welcher sich schon so vielfach um die Erforschung der Mineralien des Fichtelgebirges verdient gemacht hat, und von dessen Vater auch Liebig das von Clark untersuchte Material erhielt, in den Besitz einiger Dekagramme dieses interessanten fossilen Kohlenwasserstoffs gelangt, habe ich schon vor geraumer Zeit wiederholt Versuche damit angestellt, deren Resultate zum Theil in dem Artikel »Fichtelit« des Neuen Handwörterbuches der Chemie Verwendung gefunden haben, ohne jedoch wegen der Indifferenz des Materials gegen Reagentien namentlich auch gegen Oxydationsmittel in Bezug auf die Frage nach der Grösse des Moleculargewichts zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 21, 126.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 37, 304.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 103, 236.

Da sich bei diesen Versuchen zeigte, dass der Fichtelit, wenn auch erst bei einer mit einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer nicht mehr bestimmbaren Temperatur ohne merkbare Zersetzung destillirte, so lag es nahe, eine Dampfdichtebestimmung mit demselben auszuführen, und ich habe daher zu diesem Zwecke in Gemeinschaft mit Hrn. Stürcke nochmals den Fichtelit in möglichst reinem Zustand dargestellt.

Wie ich schon oben angegeben habe, kommt der Fichtelit gewöhnlich mit Reten gemengt in den Harzgängen der vertorften Föhrenstämme vor. Nach einer Privatmittheilung des Hrn. Apotheker Schmidt ist es nicht die gewöhnliche Föhre *Pinus sylvestris* L., sondern die nur sporadisch unter bestimmten Verhältnissen anzutreffende Sumpfföhre *Pinus uliginosa* N., in welcher der Fichtelit angetroffen wird.

Die Reinigung des rohen Fichtelits erzielt man am besten durch eine Mischung von Aether und Alkohol, in welcher sich der Fichtelit leicht auflöst, um sich beim allmählichen Verdunsten des Aethers, da er in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist, in langen prismatischen Krystallen abzuscheiden.

Aus der Mutterlauge erhält man beim Verdunsten neben den säulenförmigen Krystallen des Fichtelits auch noch glimmerartige Blättchen abgeschieden, welche sich als Reten erwiesen, und durch eine wiederholte Behandlung mit Aether-Alkohol beseitigt werden können. Der auf diese Weise durch öftere Krystallisation gereinigte Fichtelit schmilzt entsprechend den Angaben von Bromeis und Clark scharf bei 46°, über den Schmelzpunkt erhitzt, verharzt er namentlich im Haarröhrchen längere Zeit im überschmolzenen Zustand, und kann nur durch Hineinbringen eines Kryställchens von Fichtelit wieder rasch zum Erstarren gebracht werden.

Mehrere Elementar-Analysen gaben übereinstimmend folgende Resultate:

I.	0.3107 g	Substanz	gaben	0.9900 g	Kohlensäure	und	0.3700 g	Wasser.
II.	0.3232	»	»	0.0273	»	»	0.3930	»
III.	0.3100	»	»	0.9890	»	»	0.3700	»
IV.	0.3030	»	»	0.9652	»	»	0.3640	»

Gefunden

	I.	II.	III.	IV.
C	86.9	86.7	87.0	86.9 pCt.
H	13.2	13.5	13.2	13.3 »

I. und II. sind von mir mit dem auf die oben angegebene Weise gereinigten Fichtelit,

III. und IV. von Hrn. Stürcke mit einem Fichtelit ausgeführt worden, welcher der Reihe nach mit chromsaurem Kali und

Schwefelsäure, mit 10 procentiger Permanganatlösung, und zuletzt mit rauchender Schwefelsäure behandelt und unverändert geblieben war.

Zwei Dampfdichtebestimmungen nach der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer im Schwefeldampf ausgeführt, gaben die folgenden Zahlen:

I. 0.0688 g Substanz verdrängten 8.2 ccm Luft von 22° und 745.5 mm Barometerstand.

II. 0.0953 g Substanz verdrängten 10.5 ccm Stickstoff von 18° und 749 mm Barometerstand.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte:

I.  $d = 7.37$ ; II.  $d = 7.77$ .

Unter der Voraussetzung, dass bei der hohen Verdampfungstemperatur (440°) keine merkliche Zersetzung oder Dissociation stattfindet, wäre danach das Moleculargewicht des Fichtelits beträchtlich niedriger als bisher angenommen wurde.

Am besten stimmen die Resultate der Analyse und der Dampfdichte mit den Formeln  $C_{15}H_{28}$  oder  $C_{15}H_{26}$  bzw. einer zwischen beiden liegenden überein.

	$C_{15}H_{28}$	$C_{15}H_{26}$	Gefunden wurde	
	verlangt		von Clark	von mir Mittel der am besten stimmen- den Analysen
C	86.53	87.38	87.13	86.9 pCt.
H	13.47	12.62	12.88	13.2 »
Dampfdichte	7.2	7.1	—	7.5 »

Die beiden Formeln  $C_{15}H_{28}$  und  $C_{15}H_{26}$  entsprechen einem Tetra- bzw. Dihydrür eines Sesquiterpens und es ist für mich durchaus nicht unwahrscheinlich, dass in dem Fichtelit ein Körper vorliegt, welcher zu den Terpenen der Abietineae in einer gewissen, wenn auch noch nicht genauer aufgeklärten Beziehung steht.

Nach Analogieen mit den Terpenen und Sesquiterpenen sollte allerdings der Fichtelit, wenn ihm die Zusammensetzung  $C_{15}H_{28}$  oder  $C_{15}H_{26}$  zukommt, einen niedrigeren Siedepunkt zeigen, als es thatsächlich der Fall ist, und es ist daher leicht möglich, dass bei der hohen Temperatur bei welcher die Dampfdichte ermittelt wurde, eine theilweise Dissociation eingetreten ist, wodurch die Dichte zu niedrig gefunden wurde. Auch die Resultate der Analysen sowohl der früheren von Clark als auch der von mir ausgeführten stimmen besser für eine zwischen den beiden oben angegebenen liegende Verbindung  $C_{15}H_{27}$  überein, für welche wegen der ungeraden Wasserstoffatome eine Verdoppelung der Formel nothwendig wird.

Die Formel  $C_{30}H_{54}$ , die auch mit den sonstigen Eigenschaften des Fichtelits in keinem Widerspruch steht, verlangt:

C	86.96 pCt.
H	13.04 »

was fast genau mit den gefundenen Werthen übereinstimmt.

Leider war es mir nicht möglich, diese Formel auch noch auf andere Weise zu unterstützen, und die Beziehungen zu den Terpenen oder verwandten Körperklassen durch eine Reihe charakteristischer Derivate darzuthun. Alle Versuche in dieser Richtung scheiterten bis jetzt an der Widerspenstigkeit des Materials. Von wässrigen Oxydationsmitteln wird der Fichtelit so gut wie gar nicht angegriffen. Man kann ihn Tage lang mit einer Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder 10 procentiger Kaliumpermanganatlösung kochen, ohne eine nennenswerthe Reduction des Oxydationsgemisches wahrzunehmen. Der Fichtelit selber wird nach dieser Behandlung fast quantitativ und unverändert wieder gewonnen.

Durch eine Lösung von Chrmsäure in Eisessig wird der Fichtelit zwar angegriffen, aber die Einwirkung geht in diesem Falle zu weit. Es scheint eine vollständige Oxydation bis zur Kohlensäure oder möglicherweise Essigsäure einzutreten, wenigstens gelang es mir nicht ausser unverändertem Fichtelit ein anderes fassbares Product zu erhalten.

Kalte rauchende Salpetersäure ist ohne Einwirkung, ein Nitroproduct entsteht hierbei nicht. Beim Kochen mit einer Salpetersäure von 1.32 spec. Gewicht bildet sich neben einer stickstoffhaltigen harzigen Masse, die bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure nach und nach verschwand, sehr viel Oxalsäure, so dass auch in diesem Falle die Oxydation eine sehr weitgehende sein muss.

Brom wirkt auf den Fichtelit beim Erwärmen sehr energisch ein, aber selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses desselben war es immer noch möglich, unveränderten Fichtelit aus den harzigen und einer Reinigung durch Krystallisation unzugänglichen Bromsubstitutionsproducten abzuscheiden.

Mit rauchender Salpetersäure, im Wasserbad digerirt, tritt nur eine geringe Entwicklung von schwefliger Säure ein, und der angewandte Fichtelit konnte fast vollständig und unverändert wieder zurück-erhalten werden.

So leicht somit der Fichtelit selbst krystallisirt und in vollkommen reinem Zustand erhalten werden kann, so schwierig scheint es andererseits zu sein, krystallisirte Derivate desselben zu erhalten. Dadurch hat sich das Interesse an diesem Körper für mich wesentlich verringert.

Ehe ich jedoch diese Publikation und damit meine Arbeiten über den Fichtelit zum Abschluss bringe, muss ich noch einer nicht unwichtigen

Thatsache Erwähnung thun, die mir bei der Gewinnung des Fichtelits aus dem rohen noch mit den einzelnen vertorften Holzfasern und Rindenstückchen vermischten Material aufgestossen ist. In den letzten Mutterlaugen der alkoholischen bezw. äther-alkoholischen Lösungen, aus denen sich der Fichtelit und schliesslich auch das Reten abgeschieden hatte, erhielt ich zuletzt eine braune zähflüssige Masse, welche einen durchdringenden Geruch nach Vanille besass. Obgleich daraus das Vanillin nicht in fester Form isolirt werden konnte, so ist doch für mich kein Zweifel, dass sich in den vertorften Fichtenstämmen, in welchen der Fichtelit zur Abscheidung gelangte, auch Vanillin vorhanden war, welches sich wahrscheinlich aus dem Coniferin im Laufe der Zeit durch den Vertorfungsprocess gebildet hatte.

Stuttgart, im Februar 1889.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

#### 104. Carl Hell und C. Hägele: Der Kohlenwasserstoff $C_{60}H_{122}$ .

[Ein Beitrag zur Beurtheilung der Verbindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome.]

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffatome, deren Zusammensetzung und Molekulargrösse näher bekannt ist, schliesst ab mit einer Verbindung  $C_{35}H_{72}$  und auch die bei der trockenen Destillation der Braunkohle, des Holzes und anderer Körper erhaltenen festen Paraffine, sind, vielleicht mit Ausnahme der aus Ozokerit gewonnenen Kohlenwasserstoffe, solche, in welchen die unter sich verbundenen Kohlenstoffatome die Zahl 30 nicht übersteigen.

Auch bei den Kohlenwasserstoffen von anderen Reihen wird gewöhnlich diese Zahl nicht erreicht und wenn, wie z. B. bei dem Fichtelit eine Formel mit 40 Atomen Kohlenstoff angegeben wird, so ist diese Annahme noch keineswegs sicher begründet. Bei anderen Verbindungen des Kohlenstoffs von sehr hohem Moleculargewicht wie z. B. bei den Eiweisskörpern ist die Frage nach der Anzahl der Kohlenstoffatome, welche sich zu einer zusammenhängenden Kette vereinigen können, eine noch weniger sicher zu beantwortende, da man nicht weiss, welchen Antheil die anderen mehrwerthigen Atome wie Stickstoff und Sauerstoff an dem Zustandekommen dieser vielatomigen Moleküle nehmen.